# 微波烧结钛酸钡陶瓷的微观结构及介电性能研究

万　乐[1]，朱归胜[1,2,3]，徐华蕊[1,2,3]，付振晓[4]，胡春元[4]

(1.桂林电子科技大学 材料科学与工程学院，广西 桂林　541004；
2.桂林电子科技大学 电子信息材料与器件教育部工程研究中心，广西 桂林　541004；
3.桂林电子科技大学 广西信息材料重点实验室，广西 桂林　541004；
4.广东风华高新科技股份有限公司 新型电子元器件关键材料与工艺国家重点实验室，广东 肇庆　526000)

**摘　要**：为了提高 $BaTiO_3$ 陶瓷的性能，以固相法合成的高四方相钛酸钡粉体为原料，采用微波烧结法和传统烧结法制备了钛酸钡陶瓷，通过XRD、SEM、XPS、LCR分析仪对样品进行表征，并分析了微波烧结与传统烧结制备的钛酸钡陶瓷的成分偏析差别。实验结果表明，微波烧结制备的钛酸钡陶瓷颗粒尺寸均匀，界面处Ba原子偏析少，因而钛酸钡陶瓷的常温介电常数得到显著的提升。经微波1 100 ℃烧结2 h的钛酸钡陶瓷的颗粒尺寸为1 μm，其在10 kHz下的常温介电常数为5 688，介电损耗为0.021，而经传统1 250 ℃烧结2 h的钛酸钡陶瓷断面未出现明显颗粒，其在10 kHz下的常温介电常数仅为3 257，介电损耗为0.021。

**关键词**：微波烧结法；钛酸钡陶瓷；微观结构；介电常数；介电损耗

**中图分类号**：TM282　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673-808X(2023)01-0076-06

# Microstructure and dielectric properties of barium titanate ceramics prepared by microwave sintering

WAN Le[1], ZHU Guisheng[1,2,3], XU Huarui[1,2,3], FU Zhenxiao[4], HU Chunyuan[4]

(1. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;
2. Electronical Information Materials and Devices Engineering Research Center of Ministry of Education, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;
3. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;
4. State Key Laboratory of Key Materials and Processes for New Electronic Components, Guangdong Fenghua High-Tech Co., Ltd, Zhaoqing 526000, China)

**Abstract**: In order to improve the performance of $BaTiO_3$ cermics, barium titanate ceramics were prepared by microwave sintering method, using barium titanate powder synthesized by solid-state method as raw material. The samples were characterized by XRD, SEM, XPS, LCR analyzer. And the differences between the composition segregation of barium titanate ceramic particles prepared by microwave sintering and traditional sintering were also analyzed. The results show that the barium titanate ceramic particles prepared by microwave sintering are uniform in size and the Ba atom at the interface is less segregation. So the room temperature dielectric constant of barium titanate ceramic is significantly improved. The particle size of barium titanate ceramics microwave sintered at 1 100 ℃ for 2 h is about 1 μm. And its dielectric constant at room temperature at 10 kHz is 5 688, and the dielectric loss is 0.021. The section of barium titanate ceramic that has been conventional sintered at 1 250 ℃ for 2 h does not have obvious particles, which is the dielectric constant at room temperature at 10 kHz is only 3 257, and the dielectric loss is 0.021.

**Key words**: microwave sintering; barium titanate ceramics; microstructure; dielectric constant; dielectric loss

---

**收稿日期**：2022-04-11

**基金项目**：国家自然科学基金(U21A2065)；广西科技计划(桂科AA21077018、桂科AB20297053)；"科技助力经济2020"重点专项(SQ2020YFF0425649)；广西信息材料重点实验室基金(201002-Z)

**通信作者**：朱归胜(1981—)，男，教授，博士，研究方向为纳米光电材料及器件。E-mail：zhuguisheng@guet.edu.cn

**引文格式**：万乐，朱归胜，徐华蕊，等. 微波烧结钛酸钡陶瓷的微观结构及介电性能研究[J]. 桂林电子科技大学学报，2023，43(1)：76-81.

钛酸钡($BaTiO_3$)是一种强介电材料,具有良好的铁电性、压电性和介电性[1-3]。目前,钛酸钡基陶瓷广泛应用于多层陶瓷电容器(MLCC)、正温度系数电阻(PTCRS)、声纳传感器、热敏电阻等电子器件中[4-6]。随着电子工业的发展,对陶瓷元件提出了高精度、高可靠性、高性能的要求。为了提高 MLCC 的静电容量,超微型 MLCC 的尺寸也发展到了 01005 规格和 008004 规格,同时也使得其击穿电压较低且分散[7-9]。因此,高静电容量、低损耗的钛酸钡基陶瓷仍是研究热点。

关于钛酸钡基陶瓷的制备方法有很多,主要有传统烧结(CS)[10]、等离子体辅助烧结[11]、微波烧结(MW)[12]、冷烧结[13]等方法。相较于其他方法,微波烧结法是一种体加热方式,在解决钛酸钡陶瓷晶粒异常长大和烧结温度不均匀等问题上更有优势。近年来,关于微波烧结制备钛酸钡陶瓷的报道也有不少。Annett 等[14]探究了微波烧结和传统烧结对钛酸钡陶瓷显微组织应力的影响;Cai 等[15]采用立方相钛酸钡粉体,通过家用微波炉烧结制备了常温介电常数为 3 500 的四方相钛酸钡陶瓷;Han 等[12]对 1 320 ℃微波烧结的陶瓷进行退火处理,制备了介电常数为 36 005,介电损耗为 0.045 的钛酸钡陶瓷;Takahashi 等[16-18]采用立方相钛酸钡粉体,通过 1 320 ℃微波烧结制备了 $d_{33}=370$ pC/N 的钛酸钡陶瓷。然而,目前关于微波烧结钛酸钡陶瓷的微观结构研究较少。

鉴于此,以固相法合成的高四方相的钛酸钡粉体为原料,分别采用微波烧结和传统烧结制备了致密化的钛酸钡陶瓷,探究了 2 种烧结方式对钛酸钡陶瓷微观形貌及成分偏析的影响。实现了在 10 kHz 下的常温介电常数为 5 688,介电损耗为 0.21 的钛酸钡陶瓷样品的制备,并对微波烧结温度进行了研究。



## 1　实验

### 1.1　钛酸钡陶瓷的制备

以八水合氢氧化钡和偏钛酸为初始原料,混合球磨后,在马弗炉 1 000 ℃煅烧 4 h,制备了颗粒尺寸为 200～400 nm 的四方相(c/a=1.010 0)钛酸钡粉体。图 1 为钛酸钡粉体的 XRD 和 SEM 图。将一定量的钛酸钡粉体加入玛瑙研钵中,用浓度为 5%的 PVA 溶液作为粘结剂进行造粒,然后在 80 ℃的烘箱中干燥 2 h,再用 100 目的筛网进行过筛。每次称取 0.45 g 的样品放入模具中,在 5 MPa 的压力下干压 1 min,得到生胚。将生胚在马弗炉中 600 ℃排胶 3 h 后转移到微波烧结炉中,以 30 ℃/min 升温到 1 050～1 200 ℃,烧结 2 h,得到钛酸钡陶瓷样品。对比样品为马弗炉内以 2 ℃/min 升温到 1 250 ℃烧结 2 h 的钛酸钡陶瓷。

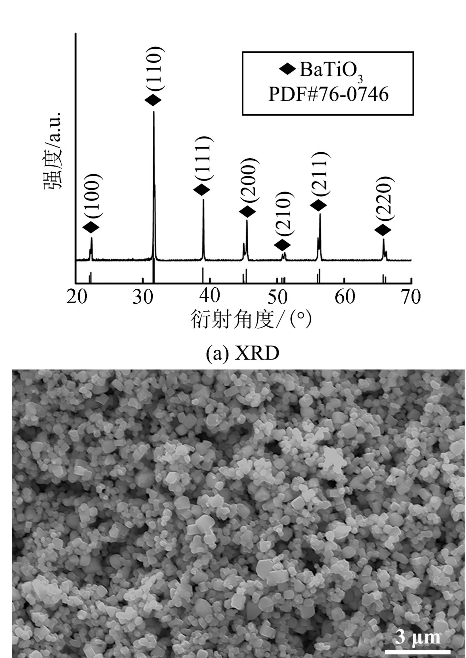



图 1　固相法制备钛酸钡粉体的 XRD 与 SEM

### 1.2　测试表征

采用 Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱进行钛酸钡陶瓷样品结构分析;采用 D8/Max-2500 型 X 射线衍射仪表征钛酸钡陶瓷样品的晶型结构;采用 FEI Tecnai-450 扫描电子显微镜观测钛酸钡陶瓷样品的微观形貌和 X-Max20 型能谱仪分析钛酸钡陶瓷样品的元素分布;采用阿基米德排水法测量钛酸钡陶瓷样品的密度。为了测试介电性能,通过丝网印刷将银浆印刷在钛酸钡陶瓷表面上,经 600 ℃煅烧为银电极,采用 HP4294A 型 LCR 分析仪在 30～200 ℃下测试钛酸钡陶瓷样品的电容和损耗。样品的介电常数

$$\varepsilon=\frac{Cd}{\varepsilon_0 S}=\frac{Cd}{\pi r^2\varepsilon_0},\qquad(1)$$

其中:$C$ 为陶瓷样品的电容;$S$ 为陶瓷样品的面积;$d$ 为陶瓷样品的厚度;$r$ 为电极半径;$\varepsilon_0$ 为真空介电系数。

## 2　结果与分析

### 2.1　钛酸钡陶瓷的 XRD 分析

图 2 为钛酸钡陶瓷样品的 XRD 图。由图 2(a)可知,微波烧结与传统烧结的钛酸钡陶瓷均为单一

相。钛酸钡的四方相含量主要通过 $2\theta \approx 45°$附近的双衍射峰的劈裂程度来辨别。由图 2(b)可知,当微波烧结温度为 1 050 ℃时,在 $2\theta \approx 45°$时已存在分峰。随着烧结温度的升高,在 $2\theta \approx 45°$时分峰越来越明显,与标准卡片(PDF NO. 81-2196)相匹配,这说明钛酸钡陶瓷的四方相含量逐渐升高。而传统 1 250 ℃烧结的钛酸钡陶瓷在 $2\theta \approx 45°$时分峰不明显,说明传统烧结的钛酸钡陶瓷的四方相含量较低。

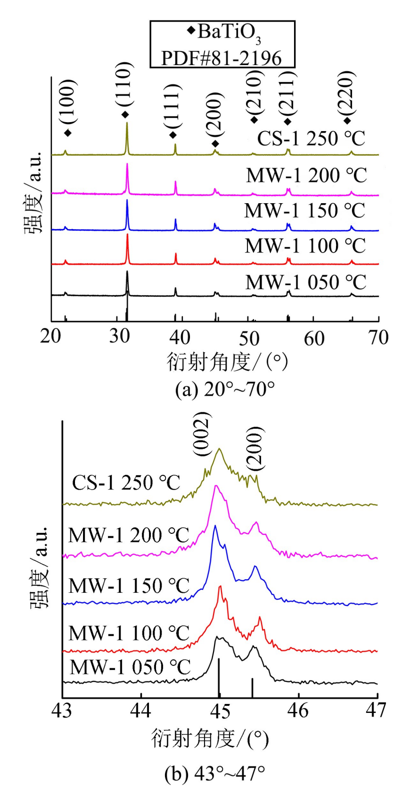
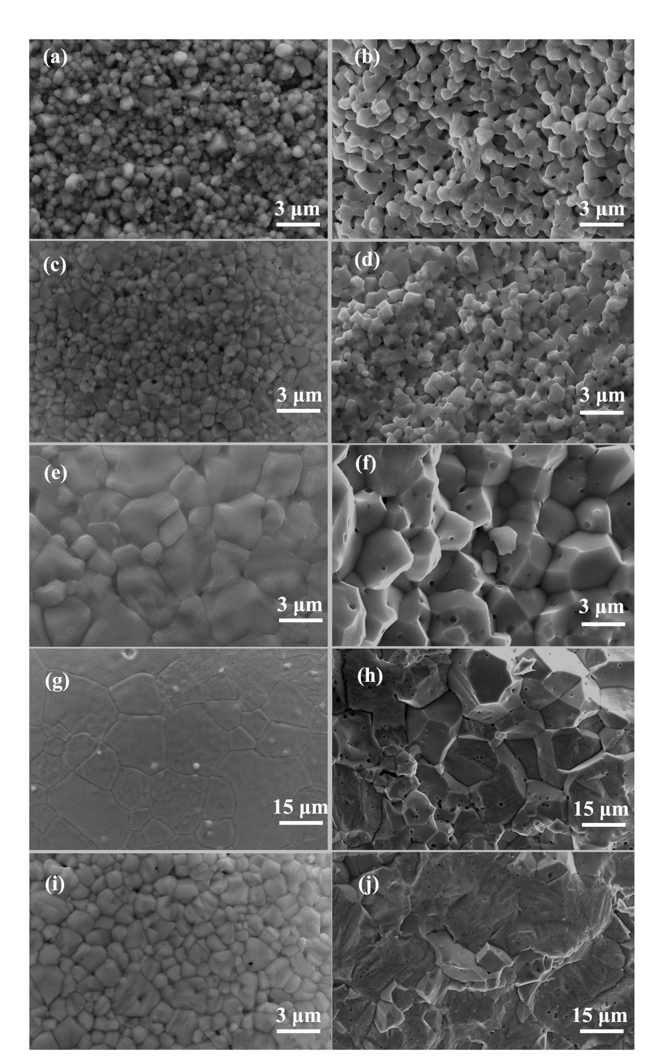



**图 2 钛酸钡陶瓷样品的 XRD 图**



## 2.2 钛酸钡陶瓷的微观形貌

图 3 为钛酸钡陶瓷样品的 SEM 图。由图 3(a)和(b)及表 1 可知,当烧结温度为 1 050 ℃时,钛酸钡陶瓷的颗粒长大不明显,其相对密度仅为 83.78 %,平均颗粒尺寸为 0.5 μm,在晶界处有明显的气孔,说明钛酸钡陶瓷在微波功率为 2 000 W、1 050 ℃烧结 2 h,不能生成致密的钛酸钡陶瓷。由图 3(c)、(d)及表 1 可知,烧结温度升至 1 100 ℃时,钛酸钡陶瓷的颗粒尺寸进一步增大,此时钛酸钡陶瓷的颗粒尺寸约为 1 μm,气孔明显缩小,出现了少量难以排除的“死”气孔,且陶瓷的相对密度为 95.20%,说明在此温度下已烧结成致密的钛酸钡陶瓷。由图 3(e)~(h)及表 1 可知,随着烧结温度的继续升高,钛酸钡陶瓷表面和断面的颗粒尺寸明显增大,但断面的颗粒尺寸仍可被发现,且表面与断面的颗粒尺寸相同,陶瓷密度略有增加。这是因为微波烧结是依靠材料本身吸收微波,使得材料加热不存在滞后现象,因此钛酸钡陶瓷的断面可以发现颗粒。图 3(i)、(j)为传统 1 250 ℃烧结得到的钛酸钡陶瓷样品,可以发现断面和表面的钛酸钡陶瓷颗粒差别明显,断面并未出现明显的钛酸钡陶瓷颗粒。这可能是因为传统烧结使得钛酸钡陶瓷晶粒异常长大和陶瓷穿晶断裂共同作用的结果。




(a)、(b)分别为MW-1 050 °C的表面和横截面;
(c)、(d)分别为MW-1 100 °C的表面和横截面;
(e)、(f)分别为MW-1 150 °C的表面和横截面;
(g)、(h)分别为MW-1 250 °C的表面和横截面;
(i)、(j)分别为MW-1 250 °C的表面和横截面。

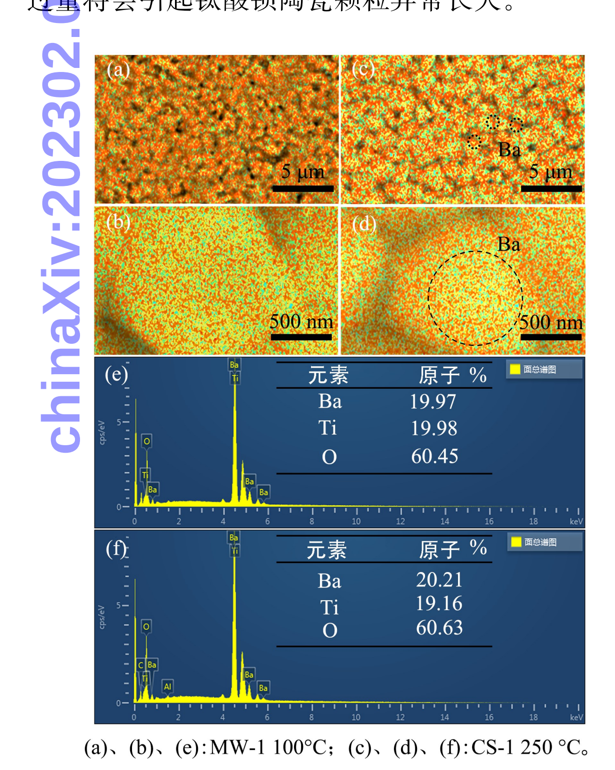
**图 3 钛酸钡陶瓷的 SEM 表面和断面图**

**表 1 钛酸钡陶瓷的晶粒尺寸和密度**

| 合成工艺 | 晶粒尺寸/μm | 相对密度/% |
|---|---|---|
| MW-1 050 ℃ | 0.53 | 83.78 |
| MW-1 100 ℃ | 1.05 | 95.20 |
| MW-1 150 ℃ | 3.04 | 96.65 |
| MW-1 200 ℃ | 15.37 | 96.66 |
| CS-1 250 ℃ | 1.26 | 96.77 |

## 2.3　钛酸钡陶瓷的成分偏析

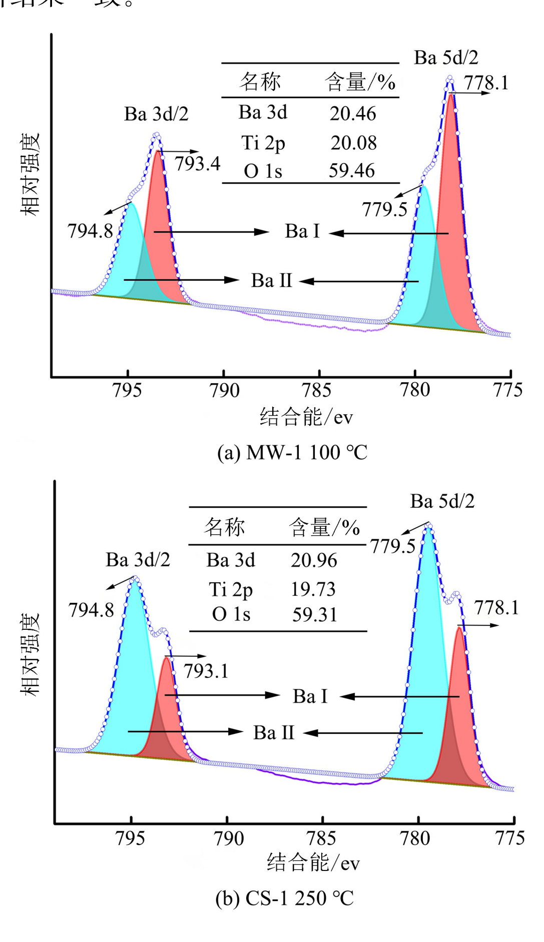
为了探究 2 种烧结方式在钛酸钡陶瓷断面出现不同的原因,对微波 1 100 ℃烧结和传统 1 250 ℃烧结的钛酸钡陶瓷进行 EDS 能谱面扫分析。图 4 为钛酸钡陶瓷的 EDS 元素谱图及元素含量表。由图 4(a)可知,微波 1 100 ℃烧结的钛酸钡陶瓷的 Ba 元素均匀分布在陶瓷的晶粒上。为了更加直观地探究 Ba 元素在单个颗粒上的分布,对单个钛酸钡颗粒进行了 EDS 能谱分析。由图 4(b)可知,Ba 元素仍均匀地分布在钛酸钡颗粒上,无聚集现象。图 4(c)为传统 1 250 ℃烧结的钛酸钡陶瓷的 EDS 能谱图,由图中圈出的 Ba 元素聚集处可知,Ba 元素并未均匀分布在钛酸钡陶瓷的颗粒上,钛酸钡陶瓷颗粒的 Ba 元素大多远离中心位置。图 4(d)为传统 1 250 ℃烧结的单个钛酸钡颗粒的 EDS 能谱图,在圈内 Ba 元素的含量较少,圈外出现 Ba 元素聚集的情况,说明传统烧结的钛酸钡陶瓷中 Ba 元素更容易向晶界处移动,Ba 元素过量将会引起钛酸钡陶瓷颗粒异常长大。



(a)、(b)、(e):MW-1 100℃;(c)、(d)、(f):CS-1 250 ℃。

图 4　钛酸钡陶瓷的 EDS 能谱图及元素含量

为了验证 Ba 原子的偏析情况,对 1 100 ℃微波烧结的钛酸钡陶瓷和 1 250 ℃传统烧结的钛酸钡陶瓷进行 XPS 能谱分析。图 5 为钛酸钡陶瓷的 Ba3d 的 X 射线光电子能谱图。由图 5 可知,Ba 的 3d 峰是由 3d/2 和 5d/2 两个峰组成,每个峰又可以由 2 个子峰拟合。结合能较低的 2 个峰(778.1 eV 和 793.4 eV)为 Ba Ⅰ,结合能较高的的 2 个峰(779.5 eV 和 794.8 eV)为 Ba Ⅱ,这与其他研究者分峰的结果一致,结合文献[19-21],Ba Ⅰ为钙钛矿相钛酸钡中的 Ba 原子,Ba Ⅱ为钛酸钡表面相中的 Ba 原子。由图 5(a)和(b)可知,微波烧结的钛酸钡陶瓷中钙钛矿相的 Ba 原子含量较高,而传统烧结的钛酸钡陶瓷表面相中的 Ba 原子含量较高。这是因为微波烧结是材料直接与微波耦合加热,使得晶体内部与表面温度一致,产生的缺陷较少,因此界面处的 Ba 原子偏析较少。而传统烧结为表面加热方式,晶体内部与表面存在温差,这将导致在烧结过程中会形成更多的缺陷,而缺陷导致晶体内部与界面存在电势差,因此导致了钛酸钡表面相中的 Ba 原子含量较高,这与 EDS 能谱分析结果一致。



(a) MW-1 100 ℃

(b) CS-1 250 ℃

图 5　钛酸钡陶瓷样品 Ba3d 的 X 射线光电子能谱图

## 2.4　钛酸钡陶瓷的介电性能

图 6 为钛酸钡陶瓷样品在 10 kHz 下的介电常数和介电损耗随温度变化情况。传统烧结与微波烧结的钛酸钡陶瓷的介电常数均随频率增加而减小,因此只探究了在 10 kHz 下的介电常数和介电损耗随温度变化情况。由图 6(a)可知,随着微波烧结温度的

增加，介电损耗一直减小，常温介电常数先增后减，在 1 100 ℃达到了最大值 5 688，介电损耗为 0.21。这主要是由钛酸钡陶瓷的尺寸效应引起的，结合文献[7,22]，钛酸钡陶瓷的颗粒尺寸在 1 μm 左右时，具有最大的常温介电常数，这与 SEM 结果一致。随着微波烧结温度的升高，居里峰的介电常数逐渐增大，这是因为晶粒越小，晶界越多，居里峰介电常数值越低。由图 6(b)知，传统烧结的钛酸钡陶瓷在 10 kHz 下的常温介电常数为 3 257，介电损耗为 0.021，相较于微波 1 100 ℃烧结，其常温介电常数低了 2 431。这是因为传统烧结的钛酸钡陶瓷，Ba 原子偏析至晶界表面，导致陶瓷颗粒异常长大，又由于钛酸钡陶瓷的尺寸效应，使得钛酸钡陶瓷的常温介电常数有所下降。

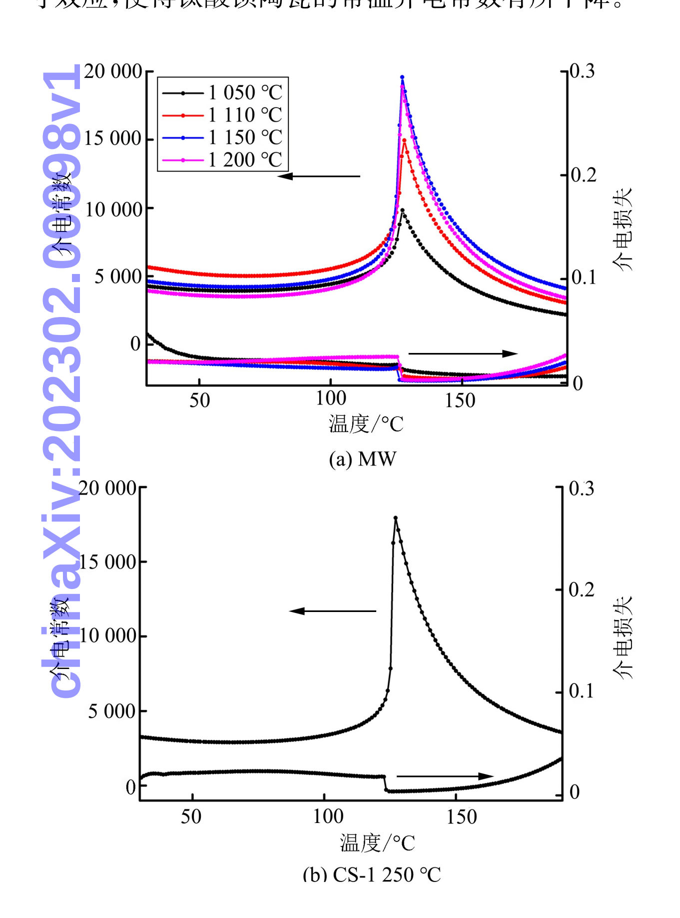



图 6 钛酸钡陶瓷样品在 10 kHz 下的介电常数和介电损耗随温度变化

表 2 钛酸钡陶瓷的介电常数与介电损耗

| 合成工艺 | 介电常数 | | 介电损耗 | |
|---|---|---|---|---|
| | 常温 | 居里峰 | 常温 | 居里峰 |
| MW-1 050 ℃ | 4 272 | 9 834 | 0.046 | 0.012 |
| MW-1 100 ℃ | 5 688 | 14 956 | 0.021 | 0.008 |
| MW-1 150 ℃ | 4 644 | 19 578 | 0.020 | 0.003 |
| MW-1 200 ℃ | 3 944 | 18 878 | 0.020 | 0.003 |
| CS-1 250 ℃ | 3 257 | 17 935 | 0.021 | 0.005 |

## 3 结束语

以固相法制备的高四方相钛酸钡粉体为原料，采用微波烧结法制备了颗粒尺寸均匀且界面处 Ba 原子偏析少的钛酸钡陶瓷，在 1 100 ℃烧结 2 h 的钛酸钡陶瓷的平均颗粒尺寸约为 1 μm，其在 10 kHz 下常温介电常数为 5 688，较传统烧结法制备的钛酸钡陶瓷高 2 431。本研究为制备高静电容量的 MLCC 提供新的思路。

**参考文献：**

[1] KOOTAK H，TAE H，JUN M，et al. Perspectives and challenges in multilayer ceramic capacitors for next generation electronics[J]. Journal of Materials Chemistry C，2019，7(32)：9782-9802.
[2] 钱浩宇，朱归胜，徐华蕊，等. 甘氨酸辅助微波固相合成四方相钛酸钡[J]. 电子元件与材料，2019，38(12)：52-57.
[3] 韩茵，朱归胜，徐华蕊，等. 高分散纳米钛酸钡粉体的常压水热制备及性能研究[J]. 电子元件与材料，2021，40(7)：631-636.
[4] GENE H. Ferroelectric ceramics：history and technology[J]. Journal of the American Ceramic Society，1999，82(4)：797-818.
[5] SONG E，DONG H，EUN J，et al. Effects of particle size and polymorph type of $TiO_2$ on the properties of $BaTiO_3$ nanopowder prepared by solid-state reaction [J]. Environmental Research，2021，202：111668.
[6] CLABELHA J，IRAM T，ALEXANDRE H，et al. Insights on the mechanism of solid state reaction between $TiO_2$ and $BaCO_3$ to produce $BaTiO_3$ powders：the role of calcination，milling，and mixing solvent[J]. Ceramics International，2020，46(3)：2987-3001.
[7] BUSCAGLIA V，RANDALL C. Size and scaling effects in barium titanate. an overview[J]. Journal of the European Ceramic Society，2020，40(11)：3744-3758.
[8] PITHAN C，HENNINGS D，WASER R. Progress in the synthesis of nanocrystalline $BaTiO_3$ powders for MLCC[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology，2010，2(1)：1-14.
[9] ACOSTA M，NOVAK N，ROJAS V，et al. $BaTiO_3$-based piezoelectrics：fundamentals，current status，and perspectives[J]. Applied Physics Reviews，2017，4(4)：51-53.
[10] ZHANG Lei，WEN Jiaxin，ZHANG Zixi，et al. Enhanced dielectric properties of $BaTiO_3$ based on ultrafine powders by two-step calcination[J]. Physica B：Condensed Matter，2019，560：155-161.
[11] JAMIL M，SAPUTRO K，NOCIYANTO A，et al.

Dense and fine-grained barium titanate prepared by spark plasma sintering[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2019, 1911: 012039.

[12] HAN H, GHOSH D, JONES J, et al. Colossal permittivity in microwave-sintered barium titanate and effect of annealing on dielectric properties[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(2): 485-490.

[13] GUO Hanzheng, GUO Jing, BAKER A, et al. Hydrothermal-assisted cold sintering process: a new guidance for low temperature ceramic sintering[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2016, 8(32): 20909-20915.

[14] ANNETT D, SCHOEPS S, LENK A, et al. Microstructural comparison of conventional and microwave sintered $BaTiO_3$ [J]. Advanced Engineering Materials, 2007, 9(5): 400-405.

[15] CAI Wei, FU Chunlin, CHEN Gang, et al. Microstructure, dielectric and ferroelectric properties of barium zirconate titanate ceramics prepared by microwave sintering[J]. Journal of Materials Science, 2014, 25(11): 4841-4850.

[16] TAKAHASHI H, NUMAMOTO Y, TANI J, et al. Considerations for $BaTiO_3$ ceramics with high piezoelectric properties fabricated by microwave sintering method[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2008, 47(11): 8468-8471.

[17] TAKAHASHI H, NUMAMOTO Y, TANI J, et al. Lead-free barium titanate ceramics with large piezoelectric constant fabricated by microwave sintering[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2006, 45(1/3): 30-32.

[18] TAKAHASHI H, NUMAMOTO Y, TANI J, et al. Domain properties of high-performance barium titanate ceramics[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2007, 46(10): s7044-s7047.

[19] LI XL, LU HB, LI M, et al. Characteristics of the low electron density surface layer on $BaTiO_3$ thin films[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(1): 012902.

[20] ZHANG WH, CHEN L, TAO YT, et al. Raman study of barium titanate with oxygen[J]. Physica B: Condensed Matter, 2011, 406(24): 4630-4633.

[21] HUNG C, RIMAN R, CARACCIOLO R. An XPS investigation of hydrothermal and commercial barium titanate powders[J]. Powder Technology, 1990, 8: 99-104.

[22] JIANG Beibei, IOCOZZIA J, ZHAO Lei, et al. Barium titanate at the nanoscale: controlled synthesis and dielectric and ferroelectric properties[J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(4): 1194-1228.

实习编辑:高波